PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentkiassifikation 6: WO 96/15765 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1 A61K 7/13 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1996 (30.05.96) PCT/EP95/04385 (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, (21) Internationales Aktenzeichen: CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, (22) Internationales Anmeldedatum: 8. November 1995 (08.11.95) Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: 17. November 1994 (17.11.94) DE Mit internationalem Recherchenbericht. P 44 40 957.5 Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; eintreffen. D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113, D-40595 Dusseldorf (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Dierath 57b, D-51399 Burscheid (DE). (54) Title: OXIDATION DYES

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSFÄRBEMITTEL

(57) Abstract

Oxidation dyes that contain a developer-coupler combination of 2-(2,5-diaminophenyl)-ethanol or its salt with an organic or inorganic acid and 2-chloro-6-methyl-3-aminophenol or its salt with an organic or inorganic acid are characterized by intensive blue finishes with high rubbing fastness.

(57) Zusammenfassung

Oxidationsfärbemittel, die 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwickler/Kupplerkombination enthalten, zeichnen sich durch intensive blaue Ausfärbungen mit großer Reibechtheit aus.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Gabon	MR	Maureranien
ΑU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Uogaro	NZ	Neusceland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belanus	JP	Japan	RO	Rumanien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderstion
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	Sì	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ.	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	ш	Liechsenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	170	Tachad
CS	Tachechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tachechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Моцасо	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dinemark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
P1	Finnland	ML	Mali	UZ	Ushekiman
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Oxidationsfärbemittel"

Die Erfindung betrifft Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern, die eine spezielle Entwickler/Kuppler-Kombination enthalten.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie – falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend – die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Toluylendiamin, 2,4,5,6-Tetra-aminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 und 4-Amino-3-methylphenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminohydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol und 2-Methylresorcin.

Eine bestimmte Entwicklerkomponente kann durch Kombination mit unterschiedlichen Kupplern auch sehr unterschiedliche Farbnuancen bilden. Trotzdem gelingt es oft nicht, mit Hilfe einer einzigen Entwicklerkomponente zu der Vielzahl natürlicher Farbnuancen zu kommen. In der Praxis ist daher meist eine Kombination verschiedener Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten erforderlich, um eine einzige, natürlich wirkende Färbung zu erhalten. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Kuppler/Entwickler-Kombinationen. Dies trifft insbesondere auch auf den Blaubereich zu, wo die gängigen Farbstoffe häufig noch nicht ganz befriedigende Egalisiervermögen und Kaltwell- und Waschechtheiten aufweisen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Entwickler-Kuppler-Kombinationen im Blau-Bereich zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß eine spezielle Kombination aus einer bekannten Kupplerkomponente und einer bekannten Entwicklerkomponente zu dunkelblauen Färbungen hoher Brillanz führt, die sich zusätzlich durch gute Reibechtheit auszeichnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.

Unter Keratinfasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäße Entwicklerkomponente ist bereits aus der deutschen Offenlegungsschrift 28 31 847 bekannt, auf die bezüglich der Herstellung dieser Verbindung ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäße Kupplerkomponente ist aus der deutschen Offenlegungsschrift 30-16-008 bekannt als Kupplerkomponente insbesondere für intensive Blautöne. Auch auf diese Druckschrift wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Keiner dieser Druckschriften ist aber irgendein Hinweis auf die erfindungsgemäße Kombination oder gar auf deren überaus vorteilhafte Eigenschaften zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Entwickler- und Kupplerkomponenten können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer anorganischen oder organischen Salze, z.B. der Hydrochloride oder Hydrobromide, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander einge-

setzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1: 0,5 bis 1: 2 enthalten sein können.

Neben der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination können die Haarfärbemittel gewünschtenfalls weitere Kuppler- und/oder Entwicklerkomponenten enthalten, um spezielle Farbnuancen zu erhalten. Geeignete Verbindungen wurden bei der Diskussion des Standes der Technik bereits genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe,
z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z.B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57,
Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Nitroblau, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol
9 R, bekannten Verbindungen, in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen. Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonatoder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium-sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammonium-salze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH_2 - CH_2O)_X- CH_2 -COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,

- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-0(CH₂- $CH_2O)_X$ -OSO₃H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x=0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6
 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül, sowie Sulfobernsteinsäuremonound -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO(-)- oder -SO₃(-)-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer $C_8-C_{18}-Alkyl-$ oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele

für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C_{12} - C_{22} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- Cg-C22-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- —- Anlagerungsprodukte—von—5-bis-60-Mol-Ethylenoxid-an Rizinusöl-und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungeprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie AbilR-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid^RS 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex R vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyl-dialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat^R100 dar, gemäß CTFA-No-menk-latur ein "Lauryl-Methyl-Gluceth-10-Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-
 - Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert.Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,

- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Einfärben der Zubereitungen,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin.
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe-wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Mengen vorhandener Oxidationsmittel. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarefärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit-einem Shampoo-entfällt, wenn-ein-stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Das nachfolgende Beispiel soll den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

<u>Beispiel</u>

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt [alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

Talgfettalkohol	17,0
LorolRtechn.1	4,0
Texapon ^R N 28 ²	40,0
Dehyton ^R K ³	25,0
Eumulgin ^R B 2 ⁴	1,5
destilliertes Wasser	12.5

- 1 C₁₂₋₁₈-Fettalkohol (HENKEL)
- Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)
- Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel R-CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₂CH₂COO⁻ (ca. 30 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)
- 4 Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-20) (HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

Cremebasis 50,0
Entwicklerkomponente 7,5 mmol
Kupplerkomponente 7,5 mmol
Na₂SO₃ (Inhibitor) 1,0
(NH₄)₂SO₄ 1,0
konz. Ammoniaklösung ad pH 10
Wasser ad 100

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 %ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 32 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ausfärbung mit der erfindungsgemäßen Kuppler-/Entwickler-Kombination war dunkelblau. Die Reibechtheit der gefärbten Haare war groß.

Weiterhin wurden die Ausfärbungen von folgenden Haarfärbecremeemulsionen gemäß-oben genannter-Basisrezeptur-untersucht:

	B 1	B2	В3
Entwicklerkomponente:			
2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol	7,5 mmol	7,5 mmol	7,5 mmol
Kupplerkomponente:			
2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol	7,5 mmol	7,5 mmol	7,5 mmol
weitere Komponenten:			•
5-Amino-2-methyl-phenol	0,025	-	0,05
4-(N-2-Hydroxyethyl)-3-nitro- anilin	0,25	-	-
2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol	-	0,25	- ,
Resorcin	-	0,17	-
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	-	-	0,13
Ausfärbung	Magenta	Intensiv-braun	violett

<u>Patentansprüche</u>

- Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Entwicklerkomponente und 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol oder dessen Salz mit einer anorganischen oder organischen Säure als Kupplerkomponente enthalten ist.
- 2. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten ist sind
- -3.—Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine weitere Entwicklerkomponenten und/oder mindestens eine weitere Kupplerkomponente enthalten ist
- Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.

Interr 1al Application No PCT/EP 95/04385

			101/21 33	, 0.000
A. CLASSI IPC 6	IFICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/13			
According to	to International Patent Classification (IPC) or to both national cla	stofication and IPC		
B. FIELDS	S SEARCHED			
Minimum d IPC 6	POCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Gray Clabon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Pocuments Considered during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Pocuments Considered during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) Pocuments Considered To BE Relevant Gray Clabon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. DE, A, 41 22 748 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 1-4 1-4 1-4 1-4 1-4 1-4 1-4 1-			
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent th	at such documents are inc	luded in the fields s	earched
Electronic	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical,	search terms used)	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of th	e reievant passages		Relevant to claim No.
x	14 January 1993	ELLSCHAFT)		1-4
A		1-4		
A	cited in the application see the whole document	1-4		
A	18 February 1988	ELLSCHAFT)		1-4
		-/		
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are lusted	in annex.
'A' docum	nent defining the general state of the art which is not	or priority data a cated to understan	and not an conflict w	nth the application but
		"X" document of part		
"L" docum	nent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	manya eu inasu	ove step when the d	ocument is taken alone
.O. querm	next referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be consid document is com	lered to involve an i shined with one or i	nventive step when the nore other such docu-
'P' docum	nent published prior to the international filing date but	in the art.	•	•
<u> </u>				
2	25 March 1996	1 0. 04.	96	
Name and	International Patriot Camification (IPC) or to both national classification and IPC ARCHED Imministion searched (damification system followed by damification synthods) AGE AGE International search (damification system followed by damification synthods) International search (damification system followed by damification synthods) International search territis used) International search territis used in the fields searches Referrant to claim No. International search territis used) International search territis used in the fields searches International search territis used) International search territis used in the fields searches International search territis used) International search territis used in the fields search territis used) International search territis used in the fields search territis used) International search territis used in the fields search territis used) International search territis used in the fields search territis used in the fields search territis used in the fields search territis used in the field search territis used in the fields search territis used in the fields search territis used in the field search territis used in the fields search territis used in the fields search territis used in the field search territis used in the field search te			
	NL - 2220 HV Riprosph Tel. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo ml,	Coucku	yt, P	

Form PCT/ISA/218 (second short) (July 1992)

1

Interr 1al Application No PCT/EP 95/04385

	ADOD) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
1	EP,A,O 039 030 (HENKEL KGAA) 4 November 1981 cited in the application see the whole document & DE,A,30 16 008	1-4
1	EP.A.D 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3 November 1982 see the whole document	1-4
\	DE,A,38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12 April 1990 see the whole document	1-4
A	WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11 February 1988 see the whole document	1-4

1

autormation on patent family members

Inter nal Application No PCT/EP 95/04385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4122748	14-01-93	JP-A- 5186319	27-07-93
GB-A-2168727	25-06-86	LU-A- 85705 AT-B- 396550 BE-A- 903916 CA-A- 1258634 CH-A- 667389 DE-A- 3545371	17-07-86 27-09-93 20-06-86 22-08-89 14-10-88 03-07-86
		FR-A,B 2575067 JP-B- 6057648 JP-A- 61152620 NL-A- 8503442 US-A- 4904275	11-07-86 16-07-86
EP-A-0007537	06-02-80	DE-A- 2831847 AR-A- 223344 AT-T- 1732 AU-B- 530972 CA-A- 1128863 WO-A- 8000214 US-A- 4840639	14-08-81 15-11-82 04-08-83 03-08-82 21-02-80
DE-A-3627398	18-02-88	NONE	
EP-A-0039030	04-11-81	DE-A- 3016008 AT-T- 8497	
EP-A-63736	03-11-82	DE-A- 3115643 JP-C- 1590366 JP-B- 2016282 JP-A- 57183716 US-A- 4838893	30-11-90 16-04-90 12-11-82
DE-A-3834142	12-04-90	NONE	
WO-A-8800823	11-02-88	DE-A- 3625916 CA-A- 1300026 EP-A,B 0258586 JP-B- 7023293 JP-T- 1500523	5 05-05-92 5 09-03-88 3 15-03-95

...ormation on patent family members

Interr nat Application No PCT/EP 95/04385

Patent document ited in search report	Publication	Patent fam member(s		Publication
ited in search report	date		5021066	64-06-01
MU-A-00UU023 		U3-A-		04-06-91
•		•		
				•

interr vales Aktenzeichen

		PCT/EP	95/04385
A. KLASS	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	A61K7/13		
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Ki	amikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier	ter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo A61K	ole)	
*	710211		•
	A Veille de la Vei		hate fallen
Kechelene	te aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, so	wat mak fills as terministren Co	Office (Whith
Während de	r internationalen Recherche konzultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evil. verwen	dese Suchbegnife)
1			,
			•
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowat erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
			
χ .	DE,A,41 22 748 (WELLA AKTIENGESEL	LSCHAFT)	1-4
i	14.Januar 1993		
	siehe das ganze Dokument		
A	GB,A,2 168 727 (L'OREAL) 25.Juni	1986	1-4
	siehe das ganze Dokument		
		1000	
A	EP,A,0 007 537 (WELLA AG) 6.Febru in der Anmeldung erwähnt	ar 1980	1-4
	siehe das ganze Dokument		
,	& DE,A,28 31 847		
١.		I CCHAPT)	
^	DE.A.36 27 398 (WELLA AKTIENGESEL 18.Februar 1988	LOCHAPI)	1-4
	siehe das ganze Dokument		
	·	·/	
[∑] West	tere Veröffentlichungen and der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentiamulie	
LA entr	ehmen		
'A' Verôfi	entjehang, die den allgemeinen Stand der Technik deliniert,	T Spätere Veröffendichung, die nach oder dem Prionumdatum veröffe	miliche worden ist und mit der
	rcht als besonders bedeutsam anzurehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeldung meht kollidiert, sonde Erfindung zugrundehegenden Pri Theune angegeben ist	utsbe oget get ipt sriktringerjekenger
Anme	Id-depun seriffestischt menden set	"X" Veröffentlichung von besonderer	Bedeutung die beanspruchte Erfindun Tentischung nicht als neu oder auf
	en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdahen einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aust einem anderen besonderen Grund ansereben ist (wie	erfortmerker Tütreket berekent	harraches marin
soil or ausgef		FRUD DICUL SIL SIN CLIDOCARCISC	sasten permuena persenta
.O. Accou	endichung, die zich auf eine mündliche Offenbarung, enstrung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		ig mit einer oder mehreren anderen ne in Verbindung gebracht wird und
'P' Veröffe		"A" Veröffentlichung, die Mitglied de	
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationale	n Recherchenbenchts
_	5 m. 1006	40 01 00	
2	5.März 1996	1 0. 04. 96	
Name und	Postamechnift der Internationale Recherchenbehörde	Bevolimachtigter Bediensteter	
}	Européisches Patentams, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Riptwijk		
l	Td. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax (+31-70) 340-3016	Couckuyt, P	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blats 2) (Juli 1992)

1

Interr uses Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

		PCT/EP 9	0/04385
C_(Fortects)	ME ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veroffendichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommer	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,O 039 030 (HENKEL KGAA) 4.November 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument & DE,A,30 16 008		1-4
A	EP,A,0 063 736 (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3.November 1982 siehe das ganze Dokument		1-4
A	DE.A.38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 12.April 1990 siehe das ganze Dokument	. •	1-4
A	WO,A,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 11.Februar 1988 siehe das ganze Dokument		1-4
			}
	· -	039 030 (HENKEL KGAA) 4.November 1-4 Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ,30 16 008 063 736 (HENKEL KOMMANDIT SCHAFT AUF AKTIEN) 3.November 1982 das ganze Dokument 8 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) il 1990 das ganze Dokument 8 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 1-4 bruar 1988	
			. •
		er Anmeldung erwähnt le das ganze Dokument .,A,30 16 0080 063 736 (HENKEL KOMMANDIT ILLSCHAFT AUF AKTIEN) 3.November 1982 le das ganze Dokument .,38 34 142 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) le das ganze Dokument .,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) le das ganze Dokument .,88 00823 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) le deruar 1988	
	<u> </u>		

1

Angaben zu Veröffentlichtt., it, die zur seiben Patentiamelie gehoren

PCT/EP 95/04385

		101/21	93/04303
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4122748	14-01-93	JP-A- 5186319	27-07-93
GB-A-2168727	25-06-86	LU-A- 85705 AT-B- 396550 BE-A- 903916 CA-A- 1258634 CH-A- 667389 DE-A- 3545371 FR-A,B 2575067 JP-B- 6057648 JP-A- 61152620 NL-A- 8503442 US-A- 4904275	17-07-86 27-09-93 20-06-86 22-08-89 14-10-88 03-07-86 27-06-86 03-08-94 11-07-86 16-07-86 27-02-90
EP-A-0007537	06-02-80	DE-A- 2831847 AR-A- 223344 AT-T- 1732 AU-B- 530972 CA-A- 1128863 WO-A- 8000214 US-A- 4840639	07-02-80 14-08-81 15-11-82 04-08-83 03-08-82 21-02-80 20-06-89
DE-A-3627398	18-02-88	KEINE	
EP-A-0039030	94-11-81	DE-A- 3016008 AT-T- 8497	29-10-81 15-08-84
EP-A-63736	03-11-82	DE-A- 3115643 JP-C- 1590360 JP-B- 2016282 JP-A- 57183710 US-A- 4838893	16-12-82 30-11-90 16-04-90 12-11-82 13-06-89
DE-A-3834142	12-04-90	KEINE	
WO-A-8800823	11-02-88	DE-A- 3625916 CA-A- 1300026 EP-A,B 0258586 JP-B- 7023293 JP-T- 1500523	04-02-88 05-05-92 09-03-88 15-03-95 23-02-89

Interr sales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04385

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied Patenti	er) der amilie	Datum der Veröffentlichung	
W0-A-8809823	V. V	US-A-	5021066	04-06-91	
	•				
			•		
•					